

(論文)

軟X線発光分光を用いた残留オーステナイト中固溶炭素分析技術

日野 綾^{*1} (博士(工学))・山田敬子^{*1}

Technology for Analyzing Solute Carbon in Retained Austenite Using Soft X-ray Emission Spectroscopy

Dr. Aya HINO・Keiko YAMADA

要旨

輸送機器重量の軽量化はCO₂排出量低減の有力手段であり、当社においても高強度と高加工性を兼ね備えた鋼材の開発を進めている。強度と加工性の両立を図るためには、鋼材中の固溶炭素量の制御が重要である。従来の炭素定量法であるX線回折法では鋼材中の平均炭素濃度分布は得られるが、混在する残留オーステナイト粒ごとの炭素濃度分布を決定することは困難である。このため、Scanning Electron Microscopyに搭載した軟X線発光分光分析によりミクロスコピックな炭素濃度分布の測定と濃度の定量分析を試みた。固溶炭素を分析する際に試料表面に有機物が付着して汚染されることが課題であったが、Gas Cluster Ion Beam照射により汚染を除去しながら分析する手法を確立し、鋼材中の組織に着目した炭素分布測定を行うことができた。また、本手法により鋼中に含まれる炭素の結合状態を分析できる可能性が示唆された。

Abstract

The weight reduction of transportation equipment is an effective means to reduce the amount of CO₂ emissions, and Kobe Steel is promoting the development of steels that have both high strength and high formability. In order to achieve both strength and formability, it is important to control the amount of solute carbon in the steel. The X-ray diffraction method, a conventional method for quantitatively analyzing carbon content, can determine the average distribution of carbon concentration in steel, but has difficulty in determining the carbon concentration distribution in each grain of retained austenite. Hence, an attempt has been made to measure the microscopic distribution of carbon concentration and to analyze the results by a soft X-ray emission spectroscopy analyzer installed in a scanning electron microscope. The obstacle to accomplishing this was the organic substances adhering to the sample surfaces and acting as contaminants. However, a technique has been established for analyzing while removing contamination by gas-cluster ion beam irradiation, which has enabled carbon distribution measurement focusing on the microstructure in steel. It has also been suggested that this technique may be used for the analysis of the binding state of carbon contained in steel.

検索用キーワード

軟X線, SXES, SEM, 鉄鋼, 炭素, 定量分析, 状態分析, GCIB, ガスクラスターイオンビーム, 炭素分布

まえがき = 国際的にCO₂排出量の削減が求められている中、輸送機器が排出するCO₂低減も重要課題といえる。自動車をはじめとする輸送機器のCO₂排出量削減に効果的な手段の一つに輸送機器の軽量化が挙げられる。

輸送機器、とくに自動車の軽量化のためには、高強度・高加工性を両立する鋼板が求められている。この特性向上には変態誘起塑性 (Transformation Induced Plasticity, 以下TRIPという) 効果が有効であることが知られている。村上らは残留オーステナイト (残留 γ) 中の固溶炭素濃度を制御し、不均一に分散させることにより、強度-伸びバランスを向上できることを報告している¹⁾。この研究では、残留 γ 中の炭素濃度の不均一性はXRD (X-ray diffraction) のピーク形状から類推している。XRDでは、特定の構造を持つ結晶に限って平均的な炭素含有量を分析できるが、ミクロスコピックな炭素濃度分布は明らかにできない。山下らは鋼中の微小領域での炭素濃度分布を分析する手法としてFE-EPMA (Field Emission Electron Probe Micro Analysis) を用

いた手法を報告しているが²⁾、数百nmオーダーの微細結晶粒中の炭素濃度分布を分析するためには、より高い空間分解能が必要と考えられる。本稿では、微細結晶粒中の炭素濃度分布を分析するために、鋼中の空間分解能200nm以下で炭素分析を行うべく、軟X線発光分光 (Soft X-ray Emission Spectroscopy, 以下SXESという) の確立に取り組んだ結果について報告する。1章ではSXESの装置構成を示し、2章ではSXESの分析条件の検討結果およびSXES分析の濃度分解能や空間分解能について紹介する。3章ではSXESを用いた鋼材の固溶炭素分布評価結果を示す。最後の4章では今後の展開としてSXESの特徴である高エネルギー分解能分析の活用可能性について紹介する。

1. 測定装置

試料表面に照射した電子線により内殻電子を励起させ、それに伴って外殻電子が遷移することによりX線が放出される。このうち軟X線領域のエネルギースペクト

* 技術開発本部 応用物理研究所

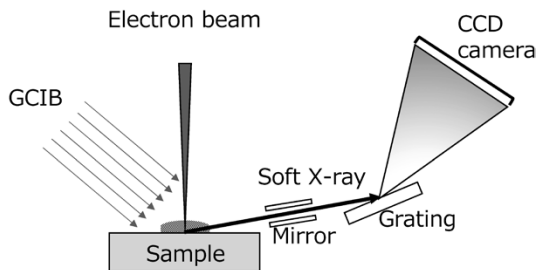


図1 SEM搭載軟X線発光分光装置の装置構成

Fig.1 Configuration of soft X-ray emission spectroscopic analyzer with scanning electron microscope

ルを分析する手法がSXESである。電子の遷移エネルギー（放出されるX線エネルギー）は原子種に固有の値となる。また、電子遷移のうち最外殻から内殻に遷移する電子は、電子の状態密度を反映したエネルギー的な広がりを持つ。このことから、SXESは低エネルギーにピークを持つ軽元素の分析、原子の結合状態評価が可能といわれている^{3), 4)}。

本研究では、高い空間分解能でSXES分析を行うためにSEM (Scanning Electron Microscopy) 搭載型のSXES検出器 (SEM: JEOL製JSM-7100F, SXES: JEOL製SS-94000) を用いた。本研究で用いたSXESの装置構成を図1に示す⁵⁾。試料に電子線を照射し、発生したX線のうち軟X線を回折格子により分光し、2次元的に並んだCCDカメラで検出する。回折格子による分光と高精度のCCDカメラにより、高いエネルギー分解能で軟X線を分析することができる。

本研究では、鋼中の固溶炭素の定量分析手法の確立をめざした。しかし、SXES測定時に照射する電子線により試料表面に炭素を含むコンタミネーション（汚染）が発生することが知られている⁶⁾。この汚染に含まれる炭素からの信号が測定を妨げる。そこで、汚染除去のためにSXES装置にGas Cluster Ion Beam (GCIB) 照射装置 (IONOPTIKA製GCIB10S) を付帯させた^{7)~9)}。

SXES測定の条件は、とくに記載がない場合は加速電圧5 kV、測定時間5 min/pointで実施した。

2. 分析条件の検討と鋼材分析結果

2.1 炭素定量評価と検量線作成

本節では炭素含有量とSXESスペクトル強度の相関評価および検量線作成を行った。試料にはFe中の炭素含有量を制御したFe-C薄膜試料を用いた。試料作製は準安定状態形成が容易なスパッタリング法を選択し、FeとCターゲットを用いた同時スパッタリングにより形成した。各ターゲットからの堆積膜厚（体積）と密度から算出した炭素含有量はそれぞれ0.00, 1.00, 1.10, 1.19, 1.40, 1.58, 2.47 mass%であった。Fe-C薄膜のSXESスペクトルからC K α 2次線の強度を取得するために、Fe薄膜とそれぞれのFe-C薄膜のSXES測定結果の差分をとり、C K α 2次線の積分強度を取得した。試料中の炭素含有量とSXESのC K α 2次線の積分強度の関係を図2に示す。炭素含有量とC K α 2次線の積分強度には線形関係が認められ、検量線を作成することができた。

検量線の単回帰モデルでの標準偏差 σ を式(1)によ

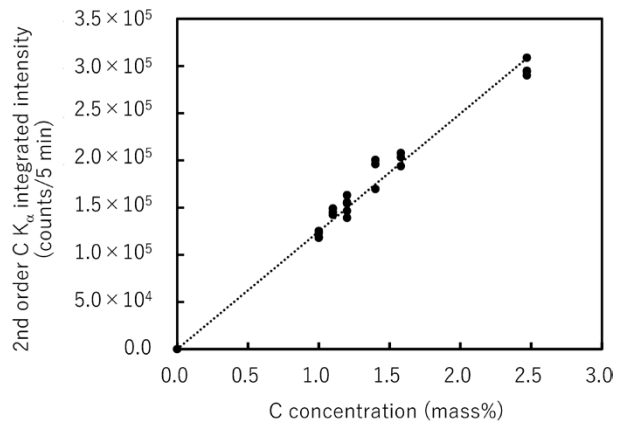


図2 Fe-C薄膜測定により求めたC K α 2次線積分強度とC含有量の検量線

Fig.2 Standard curve between 2nd order C K α integrated intensity and C concentration for Fe-C film

り求め、試料中の炭素含有量のばらつきを想定した上での炭素の定量精度 σ_c を式(2)により求めた¹⁰⁾。

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [(y_i - (\hat{\alpha} + \hat{\beta}x_i))^2]}{n-2}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\sigma_c = \frac{\sigma}{\hat{\beta}} = 0.091 \text{ wt\%} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここに、 y_i は*i*番目のデータのC K α 2次線のカウント数、 $\hat{\alpha}$ は回帰直線のy切片、 $\hat{\beta}$ は回帰曲線の傾き (count/mass%), x_i は*i*番目のデータの炭素濃度 (mass%), n は測定点数である。

試料の炭素含有量のばらつきを想定した上での定量精度は0.091 mass%となり、SXESにより0.1 mass%のC量差を判別できることがわかった。

2.2 炭素含有汚染除去とライン・マッピング分析

本節ではSXES測定中に付着する炭素含有汚染の影響を受けない測定方法の構築に向けた取り組みを紹介する。汚染除去可能な分析手法を検討するために、等軸状の微細粒からなるTRIP鋼 (A鋼) を試料に用いた。測定中に付着する汚染除去に対しては、有機物クリーニングに用いられるGCIBを検討した。

まず、GCIBによる汚染除去効果の調査のために、GCIB照射有り・無し条件でSXESによるライン分析およびSEM観察を実施した。測定はA鋼中の α 粒 (炭素濃度0.02 mass%以下) に限定し、試料中の炭素濃度変化の影響を排除した。ライン分析の測定間隔は150 nmとし、測定長さは合計で2 μ mとした。

図3 (a) にGCIB無し、図3 (b) にGCIB有りのSXESライン分析後の試料表面のSEM像を示す。図3中の白点線はライン分析箇所を示している。図3 (a) ではライン分析箇所の周りに汚染と推測される付着物が認められる。いっぽう、図3 (b) では試料表面に付着物は認められない。

SXESライン分析におけるC K α 2次線積分強度の測定結果を図4に示す。GCIB無しでは測定2点目以降でC K α 2次線の積分強度が急増し、測定終了まで低下しなかった。いっぽう、GCIB有りではC K α 2次線の積分強度はほぼ変化しなかった。測定に用いた α 粒内では炭

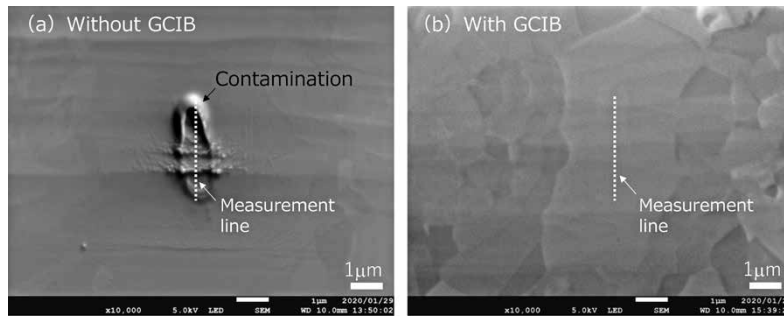


図3 軟X線ライン分析後の試料表面のSEM像 (a) GCIB無し, (b) GCIB有り
 Fig.3 SEM images of (a) without GCIB and (b) with GCIB after SXES line measurements

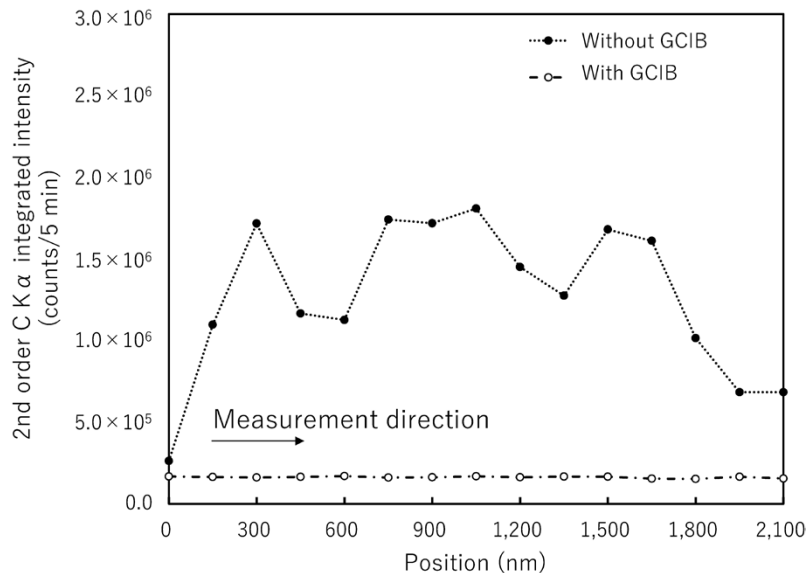


図4 GCIB有り・無しの条件において軟X線ライン分析により得られたC Kα2次線積分強度変化
 Fig.4 Variation of 2nd order C Kα integrated intensity of SXES line measurements with and without GCIB

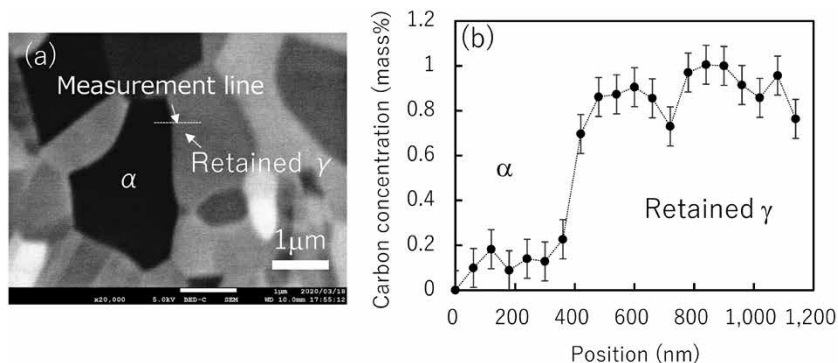


図5 α粒と残留γ粒を含むA鋼の(a)SEM像と(b)炭素のライン分析結果
 Fig.5 (a) SEM image and (b) SXES line measurement results of steel A sample including α and retained γ phase

素の分布はほとんどないため、GCIB無しで見られたC Kα2次線の積分強度増加は試料由来とは考えにくく、GCIB有りの方が試料性状に合致した測定結果が得られていると考えられる。図3および図4の結果から、SXES測定中のGCIB照射により、電子線照射による試料表面に付着する汚染を除去しながらSXES測定する手法を見出すことができた。

2.3 鋼材のSXES分析における空間分解能

鋼中残留γ中の炭素濃度分布を評価するためには、数百nm以下の空間分解能が必要になる。本節では鋼中でのSXESの空間分解能評価について示す。本研究では、鋼中の空間分解能200 nm以下を目標とした。空間分解能の評価は前節で用いたA鋼のライン分析にて評価し

た。A鋼のSXESライン分析箇所を図5 (a)、分析結果を図5 (b) に示す。図5 (a) に示すように、ライン分析箇所はα粒と残留γ粒にまたがる箇所とした。図5 (b) より、A鋼中のα粒と残留γ粒の箇所に応じたC Kα2次線の積分強度変化が認められる。このα粒と残留γ粒境界の濃度変化は測定点4点以下で記述されることから、鋼材測定時のSXESの実質的な空間分解能は測定点4点間の距離である180 nm以下と推定される。今回測定したSXES分析の鋼中での空間分解能は180 nm以下であることが検証できた。

3. 鋼材組織の炭素分析評価

これまでの検討から、SXES分析において濃度分解能

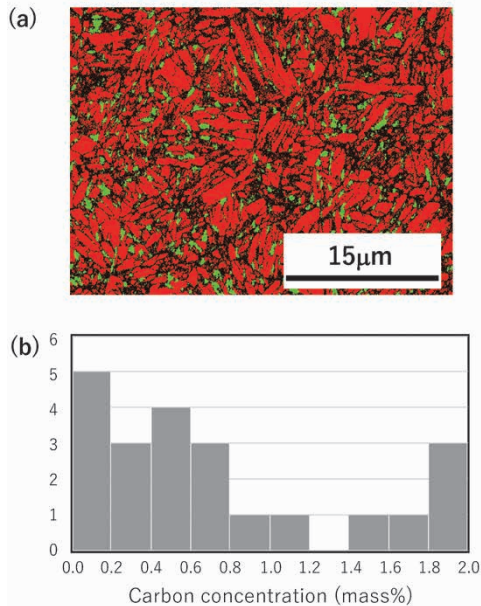


図6 (a)EBDSによるB鋼のPhase Map (赤:体心立方格子, 緑:面心立方格子), (b)SXESにより分析したB鋼の残留 γ 中炭素の頻度分布

Fig.6 (a)Phase map image of steel B sample by using EBSD (red: body center cubic, green: face center cubic) and (b) histogram of C concentration in retained γ phase measured by SXES

0.1 mass% 以下, 鋼中空間分解能 180 nm 以下を達成することができた。本節では鋼中残留 γ 中の固溶炭素に対して, ミクロスコピックな分布評価を試みた。炭素含有量が0.4 mass%の1.5 GPa級TRIP鋼(B鋼)を試料に用い, 鋼材組織中の残留 γ 中の固溶炭素濃度分布を評価した。B鋼のEBSD (Electron BackScatter Diffraction) のphase mapを図6 (a) に示す。図中赤色が α 粒, 緑色が残留 γ 粒に対応している。SXES分析は残留 γ 粒と特定できる箇所で行った。B鋼の残留 γ 粒の固溶C量の頻度分布を図6 (b) に示す。B鋼中の残留 γ 粒の炭素含有量は1.2 mass%以下の粒と1.4 mass%以上の粒に分かれて分布していることが検出された。本測定では炭素分布と粒径の明確な相関は見られなかった。

図6 (b) に示す頻度分布では, 残留 γ 粒であるにもかかわらず炭素濃度が0 mass%に近い粒が検出された。通常, 炭素含有量が低い粒は残留 γ 粒として残らないが, 今回の測定で炭素含有量の少ない残留 γ 粒が検出された理由について議論する。SXES測定では, 電子の試料中への侵入深さはKanaya and Okayamaの式より160 nm程度と見積もられる^{11), 12)}。試料表面から奥行き方向に残留 γ 粒が薄く, その下方に α 粒が存在する場合は, α 粒と残留 γ 粒の体積比に応じた中間的な炭素含有量を示すと推測される。試料奥行き方向の粒の分布は評価できないため, 測定方法や試料調製方法の改善が今後必要と考えられる。

これまでの分析から, GCIBを併用したSXES搭載SEMで鋼材中の残留 γ 粒ごとに着目した炭素濃度分析ができ, 粒ごとに固溶炭素濃度が異なるという測定結果を得ることができた。

4. 今後の展望 結合状態評価に向けて

炭素は鋼材の特性に強い影響を及ぼす代表的元素の一つである。鋼材中に含まれる炭素が固溶しているか, 炭化物を形成しているか, などの状態は遅れ破壊や加工性に大きな影響を及ぼす。そこで, SXES分析による鋼材中炭素の結合状態評価を目的に, 層状パーライト構造を含む鋼材 (C鋼) のSXES分析を行った。C鋼のSEM像を図7 (a), SXESマッピング像を図7 (b) に示す。図7 (a) に示すように, C鋼は層状構造を有している。SEM像では, 明るいコントラストの α 層と暗いコントラストの Fe_3C 層からなる積層構造が観察される。これをSXESにて1 min/pointでマッピングすると, 図7 (b) に示す像が得られた。図7 (b) では炭素含有量の高い箇所が赤色で示されており, SEM像に対応する層状構造のカラーカウンター図を得ることができた。

A鋼の残留 γ 粒中固溶炭素, α 粒, C鋼の層状パーライト中の Fe_3C に対するスポット測定結果を1 min/pointに規格化したスペクトルを図8 に示す。これより, 残留 γ 粒中固溶炭素では138 eV付近のスペクトル強度が

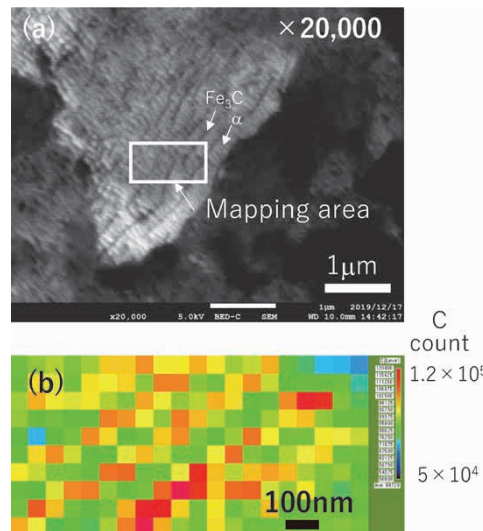


図7 層状パーライトの(a)SEM像と(b)SXESによるC濃度マッピング分析結果

Fig.7 (a) SEM image and (b) C concentration mapping image of lamellar pearlite by using SXES

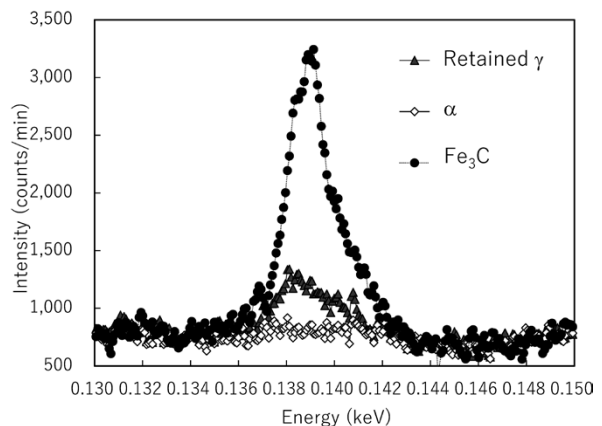


図8 SXESによって得られた残留 γ 中固溶C, α , Fe_3C のC K α 2次線スペクトル

Fig.8 2nd order C K α spectra of solute C in retained γ , α , and Fe_3C obtained by using SXES

最も強いが、 Fe_3C の炭素では139 eV付近のスペクトル強度が最も強く、残留 γ 中固溶炭素と Fe_3C の炭素ではスペクトル形状が異なることがわかる。このことから、SXESにより鋼中のC状態の違いを反映したスペクトルが検出でき、SXESにより鋼中の炭素の結合状態を反映した分析ができる可能性を見出した。

むすび = 本研究では、SXES搭載SEMによりミクロスコピックな鋼中固溶炭素の定量分析手法を確立した。鋼中固溶炭素の分析を行う上で問題となる測定中に試料表面に付着する炭素を含む汚染をGCIB照射により除去することに成功し、鋼中の微細結晶粒ごとの炭素濃度分布測定に目途が得られた。これらの分析技術を活用して、鉄鋼材料をはじめとする材料開発に活用していきたい。

なお、本稿で述べた結果は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）からの委託事業である未来開拓プログラム事業で得られた成果である。

参 考 文 献

- 1) 村上俊夫. R&D神戸製鋼技報. 2019, Vol.69, No.1, p.29-32.
- 2) 山下孝子ほか. 鉄と鋼. 2017, Vol.103, No.11, p.622-628.
- 3) 寺内正己ほか. 表面科学. 2015, Vol.36, No.4, p.184-188.
- 4) 田中一英. 日本金属学会会報. 1976, Vol.15, No.12, p.753-761.
- 5) M. Terauchi et al. Handbook of Soft X-ray Emission Spectra version 5.0. 日本電子株式会社, 2019, p.11.
- 6) M. Amman et al. Journal of Vacuum Science & Technology B. 1996, Vol.14, Issue1, p.54-62.
- 7) 山田 公ほか. 応用物理. 1997, Vol.66, No.6, p.559-568.
- 8) 三井所亜子. こべるにくす. 2015, No.43 APR, p.1-3.
- 9) 宮山卓也. Journal of the Vacuum Society of Japan. 2016, Vol.59, No.5, p.134-137.
- 10) 久保川達也ほか. 統計学. 東京大学出版会, 2016, 352p.
- 11) K. Kanaya et al. Journal of Physics D. 1971, Vol.5, No.1, p.43-58.
- 12) 副島啓義. 表面科学. 1984, Vol.5, No.3, p.351-363.